

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-269735

(43)Date of publication of application : 05.11.1990

(51)Int.Cl. C08G 63/181

C08G 63/181

(21)Application number : 01-093649

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 12.04.1989

(72)Inventor : TATSUMI HIROAKI

HORII KEI

TAKAHASHI HIROSHI

(54) SHAPE MEMORY COPOLYESTER MOLDING AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title polyester molding having low glass transition temperature, crystalline melting enthalpy, etc., and excellent melt moldability, shape memory, heat resistance, etc., by using a specified dicarboxylic acid component and a specified diol component.

CONSTITUTION: A copolyester is produced from at least one dicarboxylic acid component (A) at least 70mol% of which comprises an aromatic dicarboxylic acid component (e.g. isophthalic or terephthalic acid component) and at least one diol component (B) at least 50mol% of which comprises 2-6C aliphatic diol component (e.g. propylene glycol) as the principal components. When the obtained copolyester having a glass transition temperature of 0-100°C and a crystalline melting enthalpy ≤ 3 cal/g is molded to give a molding having an original shape at a temperature higher than the glass transition temperature by at least 20°C, a shape memory molding which can recover its original shape when heated again after it is deformed and its deformation is fixed at a temperature lower than the transition temperature can be obtained.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-269735

⑬ Int. Cl.⁵
C 08 G 63/181

識別記号 庁内整理番号
NME A 6904-4 J
NND B 6904-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)11月5日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全7頁)

⑮ 発明の名称 形状記憶性共重合ポリエステル成形体およびその使用方法

⑯ 特 願 平1-93649

⑰ 出 願 平1(1989)4月12日

⑱ 発 明 者 異 弘 明 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社
三島工場内
⑲ 発 明 者 堀 井 慶 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社
三島工場内
⑳ 発 明 者 高 橋 洋 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社
三島工場内
㉑ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

形状記憶性共重合ポリエステル成形体および
その使用方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ジカルボン酸成分の70モル%以上が芳香族ジカルボン酸成分である1種以上のジカルボン酸成分およびジオール成分の50モル%以上が炭素数2～6の脂肪族ジオール成分である1種以上のジオール成分から選ばれる3種以上の成分を主たる構成成分とし、ガラス転移温度が0～100℃、結晶融解エンタルピーが3 cal / g以下である形状記憶性共重合ポリエステル成形体。
- (2) ジカルボン酸成分の20モル%以上がイソフタル酸成分である特許請求の範囲第(1)項記載の形状記憶性共重合ポリエステル成形体。
- (3) ジカルボン酸成分の1モル%以上30モル%未満が脂肪族ジカルボン酸成分である特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の形状記

憶性共重合ポリエステル成形体。

- (4) ジオール成分として平均分子量が300～6000のポリアルキレングリコール成分が共重合ポリエステルに対し、1～30wt%含有されている特許請求の範囲第(1)項または第(2)項記載の形状記憶性共重合ポリエステル成形体。
- (5) ジカルボン酸成分の70モル%以上が芳香族ジカルボン酸成分である1種以上のジカルボン酸成分およびジオール成分の50モル%以上が炭素数2～6の脂肪族ジオール成分である1種以上のジオール成分から選ばれる3種以上の成分を主たる構成成分とし、ガラス転移温度が0～100℃、結晶融解エンタルピーが3 cal / g以下である共重合ポリエステルを該ガラス転移温度より20℃以上高温で原形を付与した形状記憶性共重合ポリエステル成形体を、該原形付与温度より少なくとも10℃以上低温で変形を与えて、該ガラス転移温度未満の温度で変形を固定し、使用に際して、該ガラス転移温度以上該原形付与温

度未満の温度に再加熱して原形に回復させることを特徴とする形状記憶性共重合ポリエステル成形体の使用方法。

- (b) ジカルボン酸成分の20モル%以上がイソフタル酸成分である特許請求の範囲第(5)項記載の形状記憶性共重合ポリエステル成形体の使用方法。
- (c) ジカルボン酸成分の1モル%以上30モル%未満が脂肪族ジカルボン酸である特許請求の範囲第(5)項または第(6)項記載の形状記憶性共重合ポリエステル成形体の使用方法。
- (d) ジオール成分として平均分子量が300~6000のポリアルキレングリコール成分が共重合ポリエステルに対し1~30wt%含有されている特許請求の範囲第(5)項または第(6)項記載の形状記憶性共重合ポリエステル成形体の使用方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、0~100℃に形状回復温度を有

硬化剤とから成る樹脂硬化物（特開昭63-69864号公報）などが提案されている。これらの形状記憶性高分子材料は、分子量が100万以上の超高分子量であったり、架橋構造を有しているため、繊維、フィルムなどへの成形が難しいばかりでなく、室温付近での剛性が不十分であるため使用範囲が限定されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者らは、溶融押出成形が可能であり、繊維、フィルムおよびその他の成形体への成形加工性に優れた形状記憶性高分子材料を見い出すために鋭意検討した結果、低結晶性の線状ポリエステルが優れた形状記憶性と成形加工性とを有しているはことを見い出し、本発明を完成した。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、ジカルボン酸成分の70モル%以上が芳香族ジカルボン酸成分である1種以上のジカルボン酸成分およびジオール成分の50モル%以上が炭素数2~6の脂肪族ジ

する形状記憶性共重合ポリエステル成形体およびその使用方法に関する。

〔従来の技術〕

形状記憶性を有する材料として熱弾性マルテンサイト変態を利用したニッケル-チタン合金などの金属合金が知られている。しかしながら、これらの形状記憶性合金は、成形性が劣ること、高価であることなどの問題があるため特殊な用途にしか用いられていないのが現状である。

一方、高分子材料は一般に金属合金に比べて成形しやすいこと、軽量であること、好みの色に着色できること、および低価格であることなどから形状記憶性を付与することができれば広い用途に使用できる。

最近、形状記憶性を有する高分子材料としてノルボルネ系ポリマ（特開昭59-53528号公報）、合成付加共重合体の架橋成形体（特開昭60-28433号公報）、結晶性ジエン系重合体を主成分とする架橋成形体（特開昭62-192440号公報）、エポキシ化合物と

オール成分である1種以上のジオール成分から選ばれる3種以上の成分を主たる構成成分とし、ガラス転移温度が0~100℃、結晶融解エンタルピーが3cal/g以下である形状記憶性共重合ポリエステル成形体であり、さらに、ジカルボン酸成分の70モル%以上が芳香族ジカルボン酸成分である1種以上のジカルボン酸成分およびジオール成分の50モル%以上が炭素数2~6の脂肪族ジオール成分である1種以上のジオール成分から選ばれる3種以上の成分を主たる構成成分とし、ガラス転移温度が0~100℃、結晶融解エンタルピーが3cal/g以下である共重合ポリエステルの該ガラス転移温度より20℃以上温度で原形を付与した形状記憶性共重合ポリエステル成形体を、該原形付与温度より少なくとも10℃以上低温で変形を与えて、該ガラス転移温度未満の温度で変形を固定し、使用に際して、該ガラス転移温度以上該原形付与温度未満の温度に再加熱して原形に回復させることを特徴とする形状記憶性共重合ポリ

エステル成形体の使用方法である。

本発明の成形体を構成する共重合ポリエステルは、1種以上のジカルボン酸成分と1種以上のジオール成分から選ばれる3種以上の成分を主たる構成成分とするものである。

本発明におけるジカルボン酸成分として、具体的には、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、エイコサン二酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびそれらの誘導体が挙げられ、ジカルボン酸成分の70モル%以上が芳香族ジカルボン酸成分である。70モル%未満では本発明の形状回復温度を有する成形体を得られ難くなるだけでなく、得られる成形体の弾性率などの機械的物性および耐熱性などが低下する。さらに、形状回復性が良好になることから、ジカルボン酸

なお、通常ホモポリエステル製造時に副生する程度の共重合量であるジエチレングリコールなどのジアルキレングリコール成分は、本発明において共重合できるジオール成分に入れない。ジオール成分の50モル%以上は炭素数2~6の脂肪族ジオールである。50モル%未満では、本発明の形状回復温度を有する成形体を得られ難くなるだけでなく、形状回復性が低下する。また、形状回復力が大きくなることからジオール成分として平均分子量が300~6000のポリアルキレングリコール成分が、共重合ポリエステルに対して、1~30wt%含有されていることが好ましい。

さらに本発明の成形体を構成する共重合ポリエステルは、上記したジカルボン酸成分およびジオール成分以外の共重合成分を含有することができる。共重合できる成分として具体的にはグリコール酸、ε-カプロラクトン、4-オキシ安息香酸などの脂肪族または芳香族オキシカルボン酸およびその誘導体やペンタエリスリト

成分の20モル%以上はイソフタル酸成分であることが好ましい。また、形状回復力が大きくなることから、ジカルボン酸成分の1モル%以上30モル%未満は、脂肪族ジカルボン酸であることが好ましく、特に、炭素数4~10の脂肪族ジカルボン酸であることが望ましい。

本発明におけるジオール成分として具体的にはヒドロキノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジオールおよびそのエチレンオキサイド付加物、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコールなどの脂環式ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのアルキレングリコールおよびその誘導体が挙げられる。

ール、グリセロール、トリメチロールエタン、1,3,5-トリメチロールベンゼン、トリメリット酸、ホウ酸などの3個以上のエステル形成性官能基を有する化合物などが挙げられる。3個以上のエステル形成性官能基を共重合する場合、3個以上のエステル形成性官能基を有する成分は、得られる共重合ポリエステルの分子鎖が実質的に線状である程度に共重合されていることが望ましい。すなわち、3個以上のエステル形成性官能基のうち主鎖エステル結合を形成する2個の官能基を除く架橋性官能基量として、共重合ポリエステルにおける全主鎖エステル結合量に対し、2当量%以下、好ましくは1当量%以下、さらに好ましくは0.5当量%以下共重合されていることが望ましい。2当量%を超えると共重合ポリエステルが架橋構造となるので熔融押出成形することが困難となり、また、得られる成形体の機械的物性がガラス転移温度未満で低くなる傾向がある。

本発明の成形体を構成する共重合ポリエステル

ルは、それ自体に繊維形成能がなくてもよいが、より優れた形状記憶性を発現させるため、より高重合度であることが好ましい。共重合ポリエステルは、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.55以上、さらにより好ましくは0.6以上である。

本発明の成形体を構成する共重合ポリエステルのガラス転移温度は、0~100℃、好ましくは10~80℃、より好ましくは20~70℃、さらに好ましくは30~60℃である。ガラス転移温度が0℃未満であるとポリマの取扱性が悪化し、100℃を超えると形状回復温度が高くなるので実用的でなくなる。

共重合ポリエステルの結晶融解エンタルピーは、3 cal/g以下、好ましくは1 cal/g以下、さらに好ましくは0.5 cal/g以下である。3 cal/gを超えると形状回復性が低下する。

本発明の成形体は上記した共重合ポリエステルのガラス転移温度より20℃以上高温で原形

を付与して成形することにより得られたものであり、チップ等の中間製品は含まれない。原形は、通常の押出成形、射出成形などの熔融成形によって付与されていても良く、その熔融成形によって得られた成形体をさらにガラス転移温度より20℃以上高温で外力を加えながら保持することによって付与しても良い。より多くの種類の原形を付与できる点から後者の方法が好ましく用いられる。

本発明の共重合ポリエステル成形体は原形付与温度より10℃以上低温で変形を与えてガラス転移温度未満の温度で変形を固定する。この変形付与温度は原形付与温度より10℃以上低温であり、さらにガラス転移温度よりも低温であっても良いが、より容易に可逆的な変形を与えることができる点からガラス転移温度以上であることが好ましい。また、変形付与温度がガラス転移温度未満である場合は、その温度で変形が固定されてしまうのでさらに変形の固定操作を行なう必要はない。

固定された変形を除去し、原形に回復させるためにガラス転移温度以上原形付与温度未満の温度に再加熱する。加熱方法は特に制限されないが、温수에浸したり、水蒸気や加熱空気を吹き付ける方法が効率良く加熱できる。

本発明の共重合ポリエステル成形体は成形体の形状記憶性を損わない範囲で、目的に応じて艶消剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料などの添加物を加えることができ、また他の高分子材料とブレンドあるいは複合化して使用することができる。

〔実施例〕

以下に実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の各物性値は次の方法により求めた。

A. 極限粘度（ $[\eta]$ ）

（頭は「極」の下から）ポリマをオークロロフェノールに溶解し、30℃で測定した。

B. ガラス転移温度（ T_g ）および結晶融解エンタルピー（ ΔH_m ）

（頭は「タ」の下から）パーキンエルマー社製・示差走査熱量計DSC-7型を用い、300℃で5分間保持して熔融させた後急冷した10mgの試料を昇温速度15℃/分で300℃まで昇温して求めた。

C. 形状回復性

ポリマを熔融押出法により得た直径2mm、長さ20cmの直線状ロッドを直径1cmのガラス棒にコイル状に巻き付け、さらにその上からテフロンテープを巻き付けることにより形状を固定したまま、種々の温度（原形付与温度）の湯浴またはシリコンオイル浴に5分間浸した後、ガラス転移温度未満に冷却して原形を付与した。さらにこの原形を種々の温度（変形付与温度）の湯浴中で直線状に引き延ばし、そのまま、ガラス転移温度未満に冷却することにより変形を固定した。変形体をさらに種々の温度（形状回復温度）の湯浴に浸すことにより原形に回復する割合を調べた。

◎：すぐに完全に原形に戻った

○：やや時間を要したが、完全に原形に戻った

△：ほぼ完全に原形に戻った

×：原形に戻らなかった

D. 形状回復力

ポリマを熔融紡糸法により得た240デニール36フィラメントの未延伸糸をガラス転移温度より5℃高温で3倍に延伸することにより延伸糸を得た。この延伸糸を熱収縮応力測定機（鐘紡エンジニアリング（株）製に0.001g/dの張力をかけたままセットして、0℃より100℃/分で100℃まで昇温することにより最大となる収縮応力を求めた。

（実施例1）

ジメチルテレフタレート116重量部、ジメチルイソフタレート78重量部、ポリエチレングリコール（平均分子量＝1000）19重量部およびエチレングリコール135重量部を出発原料としてエステル交換反応触媒として酸化マンガン0.1重量部を加え常法によりエステ

ル交換反応を行なった。その際、着色防止剤としてリン酸トリメチル0.1重量部および重縮合触媒として三酸化アンチモン0.1重量部を加え常法により重縮合反応を行ないジカルボン酸成分としてテレフタル酸成分が60モル%、イソフタル酸成分が40モル%、ジオール成分としてエチレングリコール成分が97モル%、ポリエチレングリコール成分が3モル%（13.6wt%）共重合した線状ポリエステルを得た。このポリマは $[\eta]$ が0.62、T_gが42℃、で結晶融解に基づく吸熱ピークは検出されなかった。このポリマは成形性は良好であり原形付与温度＝80℃、変形付与温度＝50℃、形状回復温度＝50℃で形状回復性を調べたところ、すぐに完全に原形を回復した。また形状回復力は0.31g/dと大きかった。

（実施例2～6、比較例1～3）

実施例1で得たポリマを用いて原形付与温度、変形付与温度および形状回復温度を変えて形状回復性を調べた結果を表1に示した。

表 1

	原形付与温度 (℃)	変形付与温度 (℃)	形状回復温度 (℃)	形状回復性
実施例2	100	50	50	○
" 3	70	50	50	○
比較例1	50	50	50	×
実施例4	80	20	50	○
" 5	80	60	50	○
比較例2	80	80	50	×
実施例6	80	50	60	○
比較例3	80	50	30	×

（実施例7～14、比較例4～5）

実施例1における出発原料の組成および重合時間を変え、組成、 $[\eta]$ 、T_gおよび ΔH_m の異なるポリマを得、実施例1と同様にして形状回復性および形状回復力を調べた結果を表2に示した。

表 2

	組 成				〔η〕	T ₀ (℃)	ΔH _m (cal/g)	成形付与 温度 (℃)	変形付与 温度 (℃)	形状回復 温度 (℃)	形状記憶性	形状回復力 (g/d)
	フカルボン酸成分		ジオール成分									
	種 類	モル%	種 類	モル%								
実施例7	テレフタル酸 イソフタル酸	60 40	エチレングリコール ポリエチレングリコール*	95 5(20.8wt%)	0.71	28	0.0	80	40	40	○	0.30
・ 8	テレフタル酸 イソフタル酸	60 40	エチレングリコール	100	0.84	69	0.0	100	65	65	○	0.25
・ 9	テレフタル酸 イソフタル酸 2,6-ナフタレンジカルボン酸	60 20 20	エチレングリコール	100	0.62	92	0.0	130 本本	100	100	○	0.27
・ 10	テレフタル酸 イソフタル酸	80 20	エチレングリコール ポリエチレングリコール*	97 3(13.6wt%)	0.67	48	0.6	80	60	60	○	0.25
・ 11	テレフタル酸 イソフタル酸	88 12	エチレングリコール ポリエチレングリコール*	97 3(13.6wt%)	0.67	52	2.8	80	60	60	△	0.17
比較例4	テレフタル酸	100	エチレングリコール ポリエチレングリコール*	95 5(20.8wt%)	0.70	38	10.8	80	50	50	×	0.10
実施例12	テレフタル酸	100	エチレングリコール 1,4-シクロヘキサジメタノール ポリエチレングリコール*	75 20 5(19.5wt%)	0.68	40	0.0	80	50	50	○	0.20
・ 13	テレフタル酸 イソフタル酸 アジピン酸	45 40 15	エチレングリコール	100	0.61	42	0.0	80	50	50	○	0.33
・ 14	テレフタル酸 イソフタル酸	60 40	エチレングリコール ポリエチレングリコール*	97 3(13.6wt%)	0.65	42	0.0	80	50	50	○	0.35
比較例5	テレフタル酸	100	エチレングリコール	100	0.62	81	11.0	130 本本	100	100	×	0.08

*平均分子量が1000のポリエチレングリコール
 **シリコンオイル浴を使用した。他は湯浴を使用した。

(実施例15～17、比較例6)

実施例1の出発原料に架橋成分としてトリメリット酸トリメチルを添加量を変えて添加することにより(架橋性官能基量/主鎖エステル結合量)の異なるポリエステルを得、実施例1と同様の方法により溶融押出成形性および形状回復性について調べた結果を表3に示した。

なお、表3における溶融押出成形性の項の○印は容易、△印はやや困難、×印は困難であることを示す。

表 3

	架橋性官能基量/主鎖エステル結合×100(当量%)	溶融押出成形性	形状記憶性
実施例15	0.3	○	○
・ 16	0.8	○	○
・ 17	1.2	△	△
比較例6	3.0	×	△

(効 果)

本発明における形状記憶性ポリエステル成形体は形状記憶性および溶融成形性に優れているだけでなく、耐薬品性、耐熱性、軽量性、着色性などの特性にも優れているので形状が回復することのみ、あるいは形状が回復することと形状回復力を利用して不可逆的あるいは可逆的に使用する用途に用いることができる。具体的にはパイプ継手、締め付けピン、パイプ内部のライニング材、パイプ外部のラミネート材、保護リング、オーリング、間隙防止材、各種カバー材、梱包用ヒモ、防火扉、歯列矯正用ワイヤ、ギブス、人工筋肉、バルーンカテーテル、車椅子シート、床ずれ防止材、各種レジャー用品、靴のかかとおよびつまさき部材、眼鏡フレーム、ゴーグル、ブラシ類、缶詰衣料、釣糸、衣料用およびふとん用中綿等の繊維一般、写真用フィルム等フィルム一般、下着などの補助材、ワイシャツのカラー部材、造花、ブローチなどの装身具、ヒゴ等の教材、名刺、おもちゃなどに使

特開平2-269735(7)

用することができる。

特許出願人 東レ株式会社